



コロイド粒子の表面間力と自己組織化・構造形成

Self-Organization of Colloidal Particles Driven by Surface Force:
Brownian Dynamics Study渡邊 哲¹, 宮原 稔²¹ 京都大学工学研究科化学工学専攻 准教授² 同 教授Satoshi WATANABE¹, Minoru MIYAHARA²¹Associate Professor, Department of Chemical Engineering, Kyoto University, JAPAN²Professor, Department of Chemical Engineering, Kyoto University, JAPAN

抄 録

ソフトコロイド結晶とは、荷電安定なコロイド粒子がその粒子間に働く斥力によって、ある粒子濃度以上で形成する規則配列構造である。しかし、秩序化の決定因子が不明であるため、所望の規則性を実現する戦略的合成は実現できていない。我々は、ソフトコロイド結晶の形成シミュレーションをブラウン動力学法を用いて行い、秩序構造形成条件について詳細に検討した。その結果、電気二重層を含む粒子の「有効半径」の概念を導入した上で剛体球系を参照することで、秩序化原理の統一的な解釈が可能であること、および、この原理に基づけば、粒子間のフォースカーブ（粒子間力と粒子表面間距離の関係）さえあれば、任意の塩濃度・温度・粒径に対する秩序化境界条件を、シミュレーションなしで先見的に予測できることを見出した。さらに、この概念は2次元の規則配列構造にも適用可能であり、規則構造の形成条件には系の次元を超えた普遍性が存在することを示した。

ABSTRACT

Soft colloidal crystals are ordered arrays composed of colloidal particles suspended in a solvent at a certain interparticle distance. Practical applications of soft colloidal crystals require the controlled formation with desired periodicity. However, the physical factors determining the order-disorder transitions of colloidal dispersions have not yet been clarified, and accordingly the prediction of the resultant periodicity has been a challenge. In this article, we introduce the findings through our Brownian dynamics simulations of the order formation of electrostatically stabilized colloidal particles. The important conclusions we drew are as follows: (1) A colloidal crystal is found to form only if a controlling factor, the “average force” acting between particles, exceeds a limiting value that is common to various ionic strengths; (2) A general concept extended from the Alder transition is proposed to give a comprehensive understanding of the characteristics of the “average force”, with which the controlling factor and resultant ordered structure can be predicted *a priori* for any combination of temperature, ionic strength and particle size, as long as the interaction potential between particles is known; (3) The concept is applicable to both 2D and 3D soft colloidal crystals, which indicates the universality of the order formation.

1 はじめに

液中に分散したコロイド粒子は、粒子濃度がある閾値を超えると、ランダムな分散状態から粒子間に一定の間隔を保った規則配列構造へと相転移する (Hachisu et al., 1973)。このソフトコロイド結晶と呼ばれる規則配列構造は、その構造の周期性に応じて異なる発色を示すことから、色材 (Kim et al., 2009) やセンサー (Holtz et al., 1997) などへの応用が期待されている。ソフトコロイド結晶の形成法は、古くから脱塩法が広く知られている (Kose et al., 1973)。これは、イオン交換膜などにより分散液のイオン濃度を低下させ、電気二重層斥力の相互作用距離を広げることで、粒子を秩序配列させる方法である。ここで、形成されるソフトコロイド結晶の構造周期性は、粒子濃度と相互作用距離によって決まるが、相互作用距離は温度やイオン濃度、溶媒種によって多様に変化するため、どのタイミングで結晶が形成するか、つまり、秩序化の境界を予測することは難しい。従って、コロイド分散系の秩序-未秩序の相転移を記述するためには、異なる条件に共通した境界値を示すような、秩序化を決定づける物理因子の特定が求められる。

相転移という観点から、「圧力」は決定因子の候補となり得るが、秩序化境界の圧力は、イオン濃度に応じて異なる値を持つことが示されている (Takano and Hachisu, 1977)。一方で Russel らは、1個の粒子が周囲の粒子から受ける平均のポテンシャルエネルギーが $1 k_B T$ (k_B はボルツマン定数、 T は温度) を越えたとき結晶化が生じると考えて、秩序化境界の体積分率を予測した (Russel et al., 1991)。しかし、ポテンシャルエネルギーの閾値の根拠が不明確であるという問題があり、秩序構造化を記述するモデルの確立が強く望まれる現状にある。

上記は三次元のコロイド結晶についてであるが、同様のことは二次元のソフトコロイド結晶、つまり単層かつ非最密のコロイド粒子規則配列膜についても当てはまる。コロイド粒子単層膜は、コロイドリソグラフィや光学デバイスなどへの応用が期待され (Isa et al., 2010)、これまでに、スピニング法 (Jiang and McFarland, 2004)、静電吸着法 (Johnson and Lenhoff, 1996; Aoyama et al., 2019)、そして液-液界面を利用した方法 (Horozov et al.,

2003) などで形成が試みられてきている。しかし、形成メカニズムの理解や定量的モデル化は、まだ実現できていない。

そこで我々は、ブラウン動力学法を基礎に、粒子間および粒子-基板間の相互作用力を組み込んだシミュレーションモデルを開発し、秩序構造の形成過程や形成条件について微視的かつ詳細に検討を行なうことで、粒子集団の秩序化を決定づける因子の特定と、秩序構造形成メカニズムの解明に取り組んできた (Miyahara et al., 2004; Watanabe et al., 2005; Miyahara and Watanabe, 2008; Miyahara and Watanabe, 2009)。二次元粒子膜形成過程の検討では静電吸着法、すなわち静電反発力により安定化されたコロイド粒子分散系に粒子と反対電荷を有する基板を浸漬させる系を対象とした。三次元コロイド結晶系では、主に脱塩によりイオン濃度を低下させコロイド結晶を形成する脱塩法について検討を行なった。本稿では、これまでに得られた成果について紹介する。

2 シミュレーション手法

2.1 ブラウン動力学法

ブラウン動力学法は、溶媒分子を連続体と見なし陰に取り扱い、ブラウン運動を引き起こす揺動力を確率的に取り扱うことによって、コロイド粒子の運動のみに着目するため、溶媒分子をあらわに取り扱う分子動力学法に比べれば計算時間ははるかに短く、メゾスケール粒子のコロイド分散系のシミュレーションに適している。

粒子 i の運動は次のランジュバン方程式で表される。

$$m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \mathbf{F}_i^P - \zeta \mathbf{v}_i + \mathbf{F}_i^B \quad (1)$$

m_i , \mathbf{v}_i は粒子 i の質量、速度ベクトルであり、左辺の慣性項が、粒子 i に作用する外力 \mathbf{F}_i^P (粒子間および粒子-基板間相互作用力の和)、摩擦係数 ζ で粒子速度に比例する粘性抵抗力 (ストークスの抵抗法則より $\zeta = 6\pi\eta a$; η は粘度、 a は粒子半径)、およびブラウン運動を引き起こすランダム力 \mathbf{F}_i^B の和として与えられる。なお、本研究で対象とする粒子半径 a は 50 nm であって粘性支配となるサイズであるため慣性項は無視小となり、(1) 式は「力の釣り合いで速度が決まる」という原理となる。従って、

次式で示すような単純な差分化が可能である。

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + D \frac{\mathbf{F}_i^P}{k_B T} \Delta t + \Delta \mathbf{r}_i^B \quad (2)$$

ここで、 $\mathbf{r}_i(t)$ は時間 t における粒子の位置ベクトル、 Δt は刻み時間、 D は拡散定数である。ランダム力によって誘起される粒子のランダム変位 $\Delta \mathbf{r}_i^B$ はガウス分布をなし、以下の性質を有する。ここで、 δ_{ij} はクロネッカーのデルタである。

$$\langle \Delta \mathbf{r}_i^B \rangle = \mathbf{0}, \langle \Delta \mathbf{r}_{i,k}^B(t) \Delta \mathbf{r}_{j,l}^B(t) \rangle = 2D \Delta t \delta_{ij} \delta_{kl} \quad (3)$$

2.2 相互作用ポテンシャル

外力 \mathbf{F}_i^P は、DLVO 理論に基づいて、Yukawa 型の静電相互作用と van der Waals 相互作用の和によって与えた。粒子間および粒子-基板間の静電相互作用ポテンシャル $E_{el(pp)}$ と $E_{el(ps)}$ は、次式で表される。

$$E_{el(pp)} = \left(\frac{4\pi k_B T \epsilon \epsilon_0 a}{e^2} \right) \left(\frac{\psi_p + 4\gamma \Omega \kappa a}{1 + \Omega \kappa a} \right)^2 \frac{1}{r} \quad (4)$$

$$E_{el(ps)} = \left(\frac{4\pi k_B T \epsilon \epsilon_0 a}{e^2} \right) \left(\frac{\psi_p + 4\gamma \Omega \kappa a}{1 + \Omega \kappa a} \right)^2 \times \left[4 \tanh \left(\frac{\psi_s}{4} \right) \right] \exp[-\kappa a h] \quad (5)$$

ここで、 ϵ は比誘電率、 ϵ_0 は真空の誘電率、 e は電気素量、 κ はデバイ長さの逆数、 ψ_p と ψ_s は粒子と基板の表面電位、 r と h は粒子中心間および粒子表面-基板間の距離である。 ψ_p と ψ_s は $k_B T/e$ で、 r と h は a でそれぞれ無次元化されている。 γ と Ω は次式で与えられる。

$$\gamma = \tanh \left(\frac{\psi_p}{4} \right), \quad \Omega = \frac{\psi_p - 4\gamma}{2\gamma^3} \quad (6)$$

van der Waals 相互作用ポテンシャルは次式で表される。

$$E_{vdw(pp)} = -\frac{A_{pp}}{6k_B T} \left[\frac{2}{r^2 - 4} + \frac{2}{r^2} + \ln \left(1 - \frac{4}{r^2} \right) \right] \quad (7)$$

$$E_{vdw(ps)} = -\frac{A_{ps}}{6k_B T} \left[\frac{1}{h} + \frac{1}{h+2} + \ln \left(\frac{h}{h+2} \right) \right] \quad (8)$$

ここで A_{pp} と A_{ps} は粒子間および粒子-基板間の Hamaker 定数である。粒子としてポリスチレンラテックスを、基板としてマイカを、溶媒として水を想定して各物性値を設定した。粒子と基板は反対電荷を有するものとし、粒子間には斥力、粒子-基板

間には引力が働くように粒子と基板の電位を設定した。相互作用力のカットオフ距離 R_c は、デバイ長さ κ^{-1} に応じて次式で変化させた。

$$R_c = 10\kappa^{-1} + 2a \quad (9)$$

2.3 シミュレーション方法

基板上での二次元規則配列構造形成をシミュレートしようとする場合、シミュレーションセルに基板を設置するが、その場合、基板と対向する面の扱いが問題となる。すなわち、吸着基板を設定することによりシミュレーションセルの等方性が崩れるため、境界条件の設定が難しくなる。この問題を解決すべく、本研究では図1に示すようなシミュレーションセルを構築した。シミュレーションセルはメインセルと仮想バルクセルの2つの部分から成る。粒子は静電引力によってメインセル下面の基板に吸着する一方、吸着した分だけメインセル上部の補給領域に粒子を補給することで、バルク粒子濃度を一定に保っている。メインセルの側面4方向には周期境界条件を設定し、上面では粒子は鏡面反射するものとした。仮想バルクセルとは、全方向に周期境界条件を課した独自のバルク領域であり、その役割はメインセル内粒子の上部への偏在を防ぐことにある。仮想セル内の粒子はメインセル内の粒子に力を作用するのみで、反作用は受けないという、いわば「一方通行」の関係を設定することにより、メイン

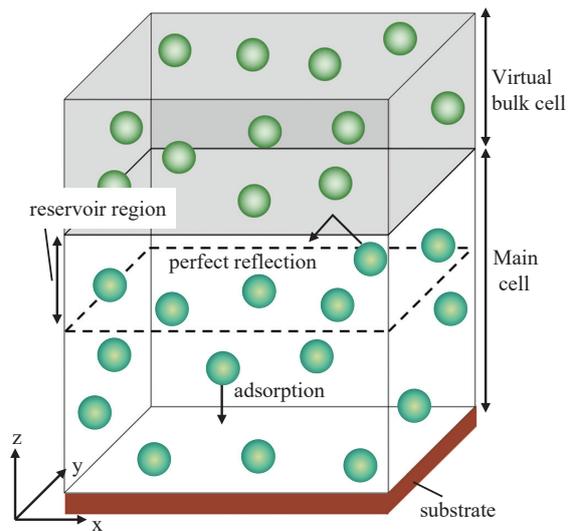


図1 シミュレーションセルの概略図
Fig. 1 Schematic of the simulation cell.

セル上部の境界付近においても粒子の一樣分布を保てる。以上の工夫により、吸着基板を有した分散系のシミュレーションを任意のバルク粒子濃度条件下で行うことが可能となった。なお、以下で述べる検討では基板-粒子間の摩擦力は考慮していないが、摩擦力の秩序化への影響については文献 (Watanabe and Miyahara, 2010) で検討している。シミュレーションはデバイ長さ κ^{-1} と粒子半径 a との比である κa とバルク分散液中の粒子体積分率 ϕ を主な操作パラメータとして種々に設定して行なった。

三次元構造形成シミュレーションでは、シミュレーションセルは立方体とし、全方向に周期境界条件を設定した。脱塩過程の構造形成、すなわちイオン濃度を一定速度 (2.0×10^{-5} M/s) で低下させていき、それに伴う粒子集団構造の変化を解析した。デバイ長さ κ^{-1} とイオン濃度 C の関係は次式を用いて計算した。

$$\kappa^{-1} = 0.304C^{-\frac{1}{2}} \quad (10)$$

2.4 解析方法

基板上吸着粒子の二次元配列構造の解析には、二体相関関数およびその Fourier 変換である静的構造因子を判断基準 (Broughton et al., 1982) として秩序/未秩序を決定し、操作条件の影響を詳細に検討した。

三次元構造の秩序化の判定には、次式の配向パラメータ Q_l ($l=4, 6$) (Steinhardt et al., 1983) を用いた。

$$Q_l \equiv \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l |\overline{Q}_{lm}|^2} \quad (11)$$

ただし

$$\overline{Q}_{lm} \equiv \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{N_b(i)} N_b(i) q_{lm}(\mathbf{r}_{ij})}{\sum_{j=1}^N N_b(i)} \quad (12)$$

ここで、 $q_{lm}(\mathbf{r}_{ij})$ は球面調和関数、 \mathbf{r}_{ij} は粒子 i, j を結ぶベクトル、 $N_b(i)$ は粒子 i の近接粒子数である。 Q_6 は、未秩序状態ではその構造の等方性から 0 付近の小さな値を取るが、結晶構造に対しては 0.5 程度の値を取るから、秩序化の有無を判別するのに有効である (van Duijneveldt and Frenkel, 1992)。一方で、 Q_4 は fcc 構造で 0.2, bcc 構造で 0.03, hcp 構造に対しては 0.1 と結晶構造ごとに値が異なるため、構造の判別因子として用いた。

また、次式で表される配向相関関数を用いて、構

造の配向を評価した。

$$G_l(r) \equiv \frac{4\pi \sum_{m=-l}^l \langle q_{lm}^*(\mathbf{r}) q_{lm}(0) \rangle}{4\pi \langle q_{00}^*(\mathbf{r}) q_{00}(0) \rangle} \quad (13)$$

配向の相関が大きいほど、 G_l は大きくなり、その配向相関に長距離秩序があれば、 G_l は減衰せず一定値を保つようになる。

結晶構造の全体的な秩序性の程度を表す Q_6 に対し、局所的な結晶構造を定義するために、局所配向秩序パラメータを用いた (ten Wolde et al., 1996)。Ogata らによる結晶の定義 (Ogata and Ichimaru, 1989) に従い、bcc 構造, hcp 構造, fcc 構造を定めた。

3 結果と考察

3.1 二次元配列構造形成と秩序化決定因子

図 2 に $\kappa a = 5$ における種々のバルク粒子濃度 ϕ に対する表面被覆率 θ の経時変化を示す。なお、設定条件下では、粒子-壁面間引力が強く、一度吸着した粒子は実質的に脱離する事はない。被覆率は時間とともに増加した後、ある一定値に留まるが、この最終被覆率は、バルク粒子濃度の増加に対して増加している。それぞれの最終安定構造について、秩序化の有無を検討したところ $\phi = 0.06$ と $\phi = 0.08$ の間で無秩序/秩序化の差が生じた。2つの条件間で異なるのは表面被覆率であり、これは吸着粒子数がある値を超えると、個々の粒子の周囲に空間を最大限確保するため、秩序構造を形成したと考えられる。

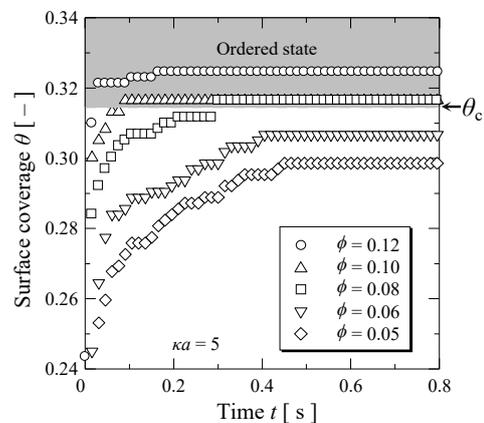


図 2 種々の粒子体積分率における被覆率の経時変化
Fig. 2 Time evolution of surface coverage for various ϕ .

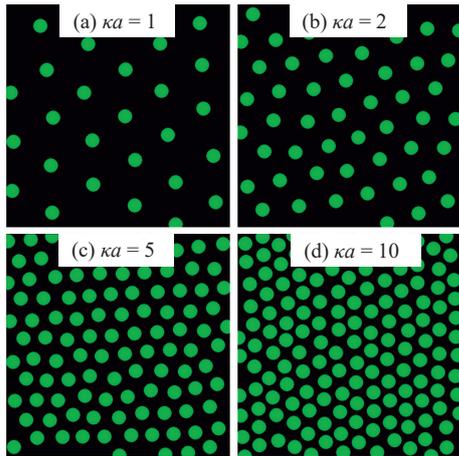


図3 異なる κa 条件において基板上に形成された単層秩序配列構造

Fig. 3 Ordered arrays of adsorbed particles on the substrate for different κa conditions.

なお、 $\kappa a=5$ における境界の被覆率 θ_c は、 $\theta_c=0.315$ であった。

一方、図3に示すとおり、 κa が大きくなる、すなわち電気二重層が薄くなるに従い、形成する秩序構造の密度は高まっている。これは、イオン濃度による被覆率制御が可能であることを示しており興味深い。が、 κa に伴って秩序化境界値 θ_c は変化し、一定の境界値を持たないこともまた明らかである。

ここで我々が見出そうとするのは、「任意の κa に共通した秩序境界値を持つ何らかの因子」である。なぜなら、その因子を特定することで秩序-未秩序構造転移のモデル化が可能と考えるためである。秩序化決定因子の候補として、まず Russel の言う「吸着粒子間の平均ポテンシャル」(Russel et al., 1991)を検討したが、その境界値は κa に対して異なり、秩序化決定因子となり得ないことがわかった。「相転移」という考え方をもとに、系の二次元圧力についても検討を行なったが、またも共通の秩序化境界値は見出せなかった。最終的に我々は、吸着粒子が周囲の粒子から受ける「力」に着目し、次式で表されるような、吸着粒子が一方方向に受ける力の平均値 F_{av} について検討した。

$$F_{av} = \frac{1}{N} \left\{ \sum_{i=1}^N \left(\frac{|F_{x+}^i| + |F_{x-}^i| + |F_{y+}^i| + |F_{y-}^i|}{4} \right) \right\} \quad (14)$$

ここで $|F_{x+}^i|$ は粒子 i が x 軸の正の方向に存在する粒子から受ける力の和の絶対値を表し、 $|F_{x-}^i|$

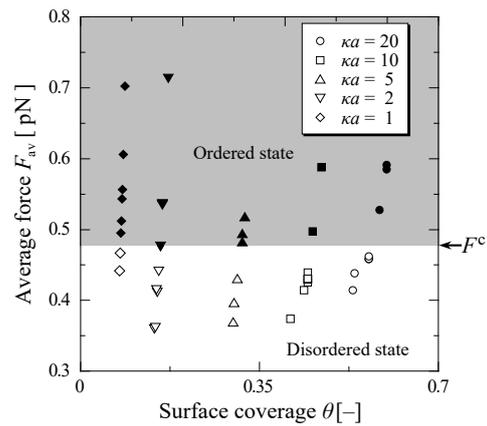


図4 一方方向平均力と被覆率との関係

Fig. 4 One-directional average force of an adsorbed particle as a function of surface coverage for different values of κa .

$|F_{y+}^i|, |F_{y-}^i|$ についても同様にそれぞれ x 軸の負方向、 y 軸の正方向、負方向に存在する粒子から受ける力の和の絶対値で、 N は吸着粒子数である。

5種類の κa について、この平均力 F_{av} を吸着表面の粒子被覆率に対して図4に示した。秩序構造化したものは黒いプロットで示している。すなわち、平均力が、どの κa についても共通の秩序化境界値 F^c を越えたとき初めて秩序構造が発現しており、これこそが秩序化の支配因子であることが明らかとなった。この秩序化境界値 F^c は吸着構造を乱そうとするブラウン運動を抑え、粒子を特定の位置に局在化させるのに最低限必要な力であると解釈できる。

この平均力の秩序化境界値 F^c を用いれば、秩序化境界の被覆率 θ_c の推算は次のように行なえる。すなわち、秩序構造として六方最密充填構造を想定し、一つの粒子が周囲の粒子から受ける平均力が F^c となる時の粒子間距離を求め、その粒子間距離から被覆率を計算する。提案モデルによる計算結果とシミュレーション結果から得られた θ_c の比較を図5に示す。併せて示したのは、Russelら (Russel et al., 1991) および Grayら (Gray and Bonnecaze, 2001) のモデルによる結果である。Russelらは、吸着粒子間の平均ポテンシャルが $1 k_B T$ となる粒子間距離で秩序化が生じるとしている一方で、Grayらは粒子が基板に吸着することによって生じる粒子-基板間引力による安定化と粒子間斥力に起因する不

表 1 秩序化境界における二次元圧力

Table 1 2D pressures at the order-disorder boundaries.

κa	1	2	5	10	20	Hard disk
$\frac{P^c S}{Nk_B T}$	31.5	21.8	15.3	13.1	12.7	9.8
$\frac{P^c S}{Nk_B T} \times \frac{a_{HD}}{a_{eff}}$	10.6	10.1	10.1	10.4	11.5	

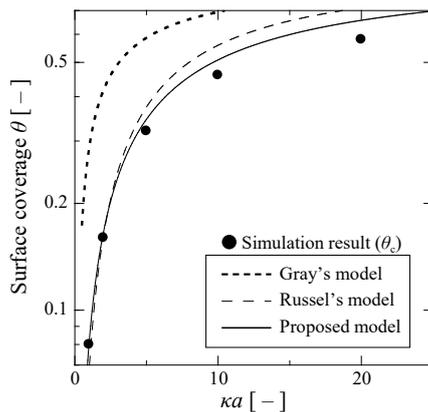


図 5 秩序化境界における被覆率のシミュレーション結果と予測モデルとの比較

Fig. 5 A comparison of the surface coverage at the order-disorder boundaries between models and the simulation.

安定化のバランスから秩序化境界の被覆率を計算している。図 5 からわかるように、Gray らのモデルは全体的に被覆率を過大評価している。これは、Gray らのモデルにより予測される被覆率が平衡被覆率であるのに対し、実際には、すでに吸着した粒子が作り出すエネルギー障壁によって新たな粒子の吸着が速度論的に妨げられるため、平衡被覆率まで達することができないためと考えられる。一方で、Russel らのモデルと我々の提案モデルは共にシミュレーション結果と近い予測値を示しているものの、提案モデルの方が、特に κa が大きい領域で Russel らのモデルよりも、より正確に境界を予測できている。すなわち、 F^c さえ既知であれば秩序-未秩序の相境界を正確に予測可能であることが明らかとなった。

3.2 秩序化決定因子の Universality

それでは秩序化境界の平均力 F^c の予測は可能で

あろうか。平均力とは、その定義から「圧力」に非常に近い概念を持つことが分かる。圧力との違いは長さで規格化しているか否かである。そこで、我々は F^c の起源を探るべく、コロイド系の二次元秩序構造化と二次元剛体円板 (Hard Disk; HD) 系の固液転移 (Alder 転移, Alder and Wainwright, 1962) との関係、特に「圧力」に着目して検討した。剛体円板系の結果では、被覆率 $\theta_{HD}=0.72$ 、無次元圧力 $P_{HD}S/Nk_B T=9.8$ (S は基板面積, N は粒子数) で固液転移が生じることが報告されている。一方でコロイド系では、3.1 で述べたように二次元圧力は κa に共通した境界値を持たなかった。その理由として我々は、粒子が電気二重層に覆われているため、 κa によって粒子 1 個あたりの有効専有面積が異なることがその原因ではないかと考えた。そこで、電気二重層の効果まで含めた粒子の有効半径 a_{eff} を導入し、剛体円板系の有効半径 a_{HD} との比を無次元圧力に掛けた因子 $P^c S/Nk_B T \times (a_{HD}/a_{eff})$ を求め、表 1 にまとめた。なお a_{eff} は調節パラメータなどではなく、図 5 で結果を示したモデルにより予測可能な物理量であることを強調しておく。表 1 の通り、有効半径を導入する前の無次元圧力は κa の値によって異なる秩序化境界値を示しているのに対し、有効半径を導入した因子は κa によらずほぼ一定の秩序化境界値を示していることが分かる。しかもその値は剛体円板系の固液転移圧で近似可能であるという次式で表される関係が存在することが明らかになった。

$$\frac{P^c S}{Nk_B T} \left(\frac{a_{HD}}{a_{eff}} \right) \approx \frac{P_{HD} S}{N_{HD} k_B T} = 9.8 \quad (15)$$

つまり、コロイド系の二次元秩序構造形成条件は、剛体円板系の相転移という確立された結果を参照することにより、統一的に記述できるということになる。この式 (15) を、剛体円板系とコロイド系で相転

移するときの有効被覆率は等しいとして、さらに式変形を行うと次式が得られる。

$$2a_{\text{eff}}P^c = 2a_{\text{HD}}P_{\text{HD}} \quad (16)$$

この式は、粒子1個が占める“有効長さ a_{eff} ”に渡って受けている圧力が一定であることを示しており、これがまさに平均力の秩序化境界値 F_c の起源であることが明らかとなった。従って、式 (15) は、平均力を媒介した秩序化条件の、より一般的な表現であって、結局、 F_c は $2a_{\text{HD}}P_{\text{HD}}$ と等しいとして予測が可能である。この結果より、原理的には斥力系粒子間のフォースカーブさえあれば、任意の塩濃度・温度・粒径における秩序構造の被覆率を、シミュレーションなしで *a priori* に予測することが可能となった。

3.3 三次元コロイド結晶系での検討

3.2 節で述べたように、コロイド系の二次元秩序配列に関しては、有効半径の概念を二次元圧力に導入することにより、秩序-未秩序の境界を、剛体円板系の境界圧力に立脚して記述可能であった。それでは、同様の概念が三次元コロイド結晶系に対しても適用可能であろうか？それについての検討結果を以下で紹介する。

体積分率 $\phi=0.06$ における配向秩序パラメータ Q_6, Q_4 の変化を図 6 に示す。脱塩過程であるので時間とともに塩濃度は低下し、塩濃度が 0.15×10^{-3} M 付近で Q_6, Q_4 が急激な立ち上がりを見せ、その後ほぼ一定値を保っていることが分かる。これは、粒子集団構造が、未秩序から秩序構造へと相転移したことを示唆する結果である。この Q_6, Q_4 の立ち上がりが、

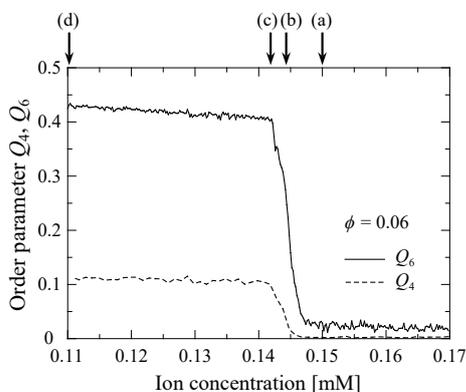


図 6 配向秩序パラメータ Q_6, Q_4 の経時変化
Fig. 6 Time course of order parameters Q_6 and Q_4 .

相転移に対応するものであることを確認するため、図 6 中に示した (a) - (d) の塩濃度におけるスナップショットおよび配向相関関数 $G_6(r)$ をそれぞれ図 7A, 7B に示す。(a) では、スナップショットが示す構造は乱雑で、 $G_6(r)$ の減衰も非常に速く未秩序構造であることを示している。(b) になると、 $G_6(r)$ は減衰はするものの、長距離での相関が生じつつあることを示しており、(c) でほぼ減衰することなく一定値を保つようになってきていることから結晶構造が形成したことが示唆される。そしてさらに脱塩が進んだ (d) では、(c) よりも $G_6(r)$ の値が大きくなっていることから、より秩序性の高い結晶に成長したものと考えられる。以上のように、脱塩過程で Q_6, Q_4 は鋭い立ち上がりを見せ、それは結晶相転移に対応することが確認できた。また、図 6 で立ち上がり後の一定となった Q_6, Q_4 の値、および別途計算した、局所配向秩序パラメータの値より、形成したのは fcc 構造であることを確認した。

秩序化境界における平均力とイオン濃度の関係を、種々の体積分率についてプロットしたものを図 8 に示す。ここで、平均力は三次元系に対応して以下のように定義した。

$$F_{\text{av}} = \frac{1}{N} \left\{ \sum_{i=1}^N \left(\frac{|F_{x+}^i| + |F_{x-}^i| + |F_{y+}^i| + |F_{y-}^i| + |F_{z+}^i| + |F_{z-}^i|}{6} \right) \right\} \quad (17)$$

図 8 から分かるように平均力 F_{av} の秩序化境界値はそれぞれの体積分率で、ほぼ一定値 ($F^c \approx 0.76$ pN) を示し、二次元系と同様、三次元系においても秩序化決定因子は平均力であることが明らかとなった。

さらに、二次元系でのアプローチと同様に、粒子の有効半径 a_{eff} と剛体球 (Hard Sphere; HS) 系 (Alder et al., 1968) の有効半径 a_{HS} との比を無次元圧力に掛けた $P^c V / N k_B T \times (a_{\text{HS}} / a_{\text{eff}})$ という因子を求めた。ここで、 a_{eff} は二次元系と同様のやり方で推算可能である。その結果、この因子は ka によらずほぼ等しい秩序化境界値を示し、しかもその値は剛体球系の無次元転移圧で近似可能という次式で表される関係を見出した。

$$\frac{P^c V}{N k_B T} \left(\frac{a_{\text{HD}}}{a_{\text{eff}}} \right) \approx \frac{P_{\text{HS}} S}{N_{\text{HS}} k_B T} = 11.6 \quad (18)$$

また、この式を、相転移する有効体積分率が剛体球系とコロイド系で等しいとして展開すれば、相境界において粒子1個が持つ「有効表面積」に渡って

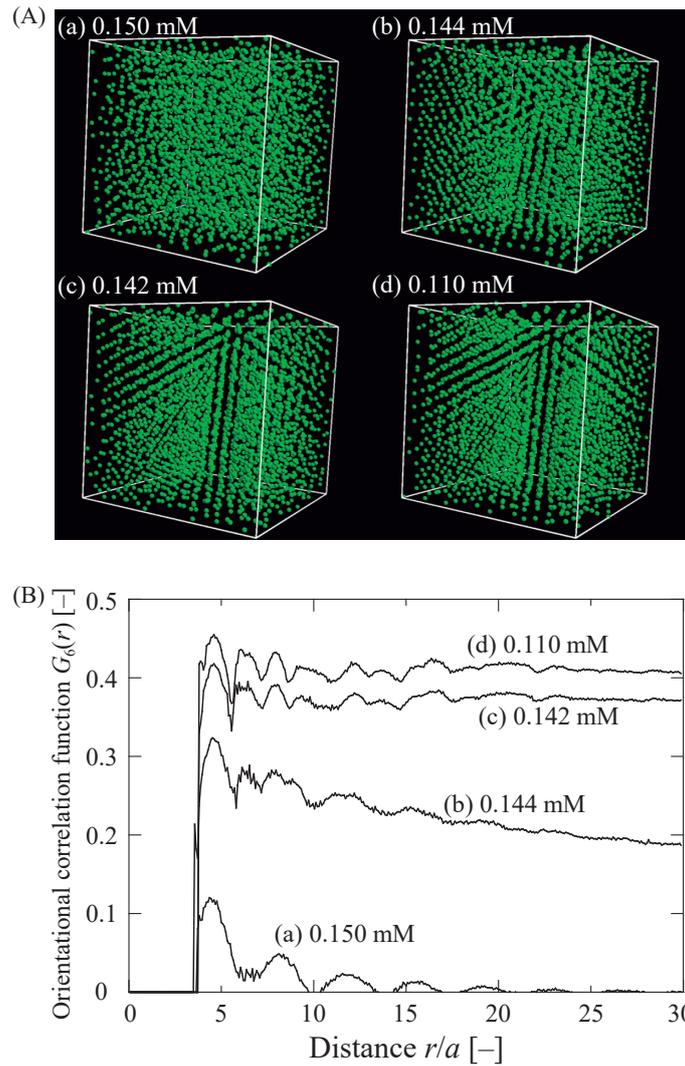


図7 脱塩過程における (A) コロイド粒子群の構造変化のスナップショットと (B) 配向相関関数

Fig. 7 (A) Structural evolution of colloidal particles during desalination and (B) Orientational correlation functions for four different ion concentrations.

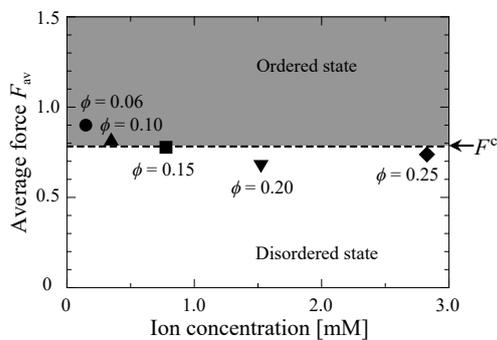


図8 三次元系の秩序化境界における平均力

Fig. 8 Average forces at the order–disorder boundaries in 3D system.

受ける圧力が、剛体球系でもコロイド系でも変わらず一定であることを示す次式が得られる。

$$4a_{\text{eff}}^2 P^c = 4a_{\text{HS}}^2 P_{\text{HS}} = F^c \quad (19)$$

これは式 (16) の三次元版であり、例えば本系の $T=298 \text{ K}$, $a=50 \text{ nm}$ に対して計算すると、 0.61 pN となり図 8 で示した平均力の秩序化境界値 F^c とおよそ近い値となる。さらに、本検討は粒子体積分率が一定の条件下でイオン濃度が低下していく脱塩過程についてのものではあったが、イオン濃度一定で粒子体積分率が増加する系においても、異なる ka に対して秩序化境界値 F^c はおよそ 0.6 pN で一定の値を示した。従って、式 (19) と 3.2 で述べたモデルを

組み合わせることで、原理的には斥力系粒子間のフォースカーブさえあれば、任意の塩濃度・温度・粒径における秩序構造の体積分率を、シミュレーションなしで事前に予測が可能となる。ここで、平均力はイオン濃度に対して、特に秩序化境界付近で急激に立ち上がる性質を持つため、式(19)より得られた値(0.61 pN)とシミュレーションにより得られた0.76 pNとの若干のずれは、秩序構造の予測において有意な差を生み出すものではない。実際にそれぞれの F^* を用いてモデルより計算した秩序化境界の体積分率を比較すると、両者の間のずれは1%以下であることを確認した。

以上のように、ソフトな斥力を持つコロイド粒子系での秩序構造形成は、二次元的配列でも三次元結晶でも、有効半径の概念に基づいて剛体球系を参照することで、統一的に解釈と予測が可能ということが明らかとなった。すなわち、斥力コロイド系の秩序構造形成条件には、系の次元を超えて適用可能なUniversalityが存在する—これが、本研究で我々が導いた重要な結論である。

4 おわりに

二次元および三次元系におけるコロイドナノ粒子の秩序構造形成過程について、ブラウン動力学法に基づくシミュレーションによる検討結果を紹介した。種々の条件において、その秩序構造の自己組織化的形成過程を詳細に解析することで、得られた結論は以下の通りである。

- ・任意の ka に共通する秩序化決定因子は、粒子間ポテンシャルでも、圧力でもなく、個々の粒子に働く「一方向平均力」であることを見出した。
- ・秩序化境界の平均力を用いることにより、秩序—未秩序相境界を、粒子間相互作用力のみから予測し得るモデルの構築に成功した。
- ・秩序化境界平均力の起源が、二次元系であれば剛体円板系、三次元系であれば剛体球系における固液の相転移圧力にあることを見出した。すなわち、規則配列構造の形成条件は、有効半径の概念を導入した上で剛体円板／剛体球系を参照すれば統一的に記述できるということであり、その形成条件には系の次元を超えたUniversalityが存在することを示した。

Reference

- Alder B.J., Wainwright T.E., Phase transition in elastic disks, *Physical Review*, 127 (1962) 359–361.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.127.359>
- Alder B.J., Hoover W.G., Young D.A., *Studies in Molecular Dynamics*. V. High-density equation of state and entropy for hard disks and spheres, *The Journal of Chemical Physics*, 49 (1968) 3688–3696. <https://doi.org/10.1063/1.1670653>
- Aoyama Y., Toyotama A., Okuzono T., Yamanaka J., Two-dimensional nonclose-packed colloidal crystals by the electrostatic adsorption of three-dimensional charged colloidal crystals, *Langmuir*, 35 (2019) 9194–9201.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b00861>
- Broughton J.Q., Gilmer G.H., Weeks J.D., Molecular-dynamics study of melting in two dimensions. Inverse-twelfth-power interaction, *Physical Review B*, 25 (1982) 4651–4669.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.25.4651>
- Gray J.J., Bonnecaze R.T., Adsorption of colloidal particles by Brownian dynamics simulation: kinetics and surface structures, *Journal of Chemical Physics*, 114 (2001) 1366–1381.
<https://doi.org/10.1063/1.1319317>
- Hachisu S., Kobayashi Y., Kose A., Phase Separation in monodisperse latexes, *Journal of Colloid and Interface Science*, 42 (1973) 342–348.
[https://doi.org/10.1016/0021-9797\(73\)90298-1](https://doi.org/10.1016/0021-9797(73)90298-1)
- Holtz J.H., Asher S.A., Polymerized colloidal crystal hydrogel films as intelligent chemical sensing materials, *Nature*, 389 (1997) 829–832. <https://doi.org/10.1038/39834>
- Horozov T.S., Aveyard R., Clint J.H., Binks B.P., Order-disorder transition in monolayers of modified monodisperse silica particles at the octane-water interface, *Langmuir*, 19 (2003) 2822–2829. <https://doi.org/10.1021/la020858x>
- Isa L., Kumar K., Muller M., Grolig J., Textor M., Reimhult E., Particle lithography from colloidal self-assembly at liquid–liquid interfaces, *ACS Nano*, 4 (2010) 5665–5670.
<https://doi.org/10.1021/nn101260f>
- Jiang P., McFarland M.J., Large-scale fabrication of wafer-size colloidal crystals, macroporous polymers and nanocomposites by spin-coating, *Journal of American Chemical Society*, 126 (2004) 13778–13786.
<https://doi.org/10.1021/ja0470923>
- Johnson C.A., Lenhoff A.M., Adsorption of charged latex particles on mica studied by atomic force microscopy, *Journal of Colloid and Interface Science*, 179 (1996) 587–599.
<https://doi.org/10.1006/jcis.1996.0253>
- Kim H., Ge J., Kim J., Choi S.E., Lee H., Lee H., Park W., Yin Y., Kwon S., Structural colour printing using a magnetically tunable and lithographically fixable photonic crystal, *Nature Photonics*, 3 (2009) 534–540.
<https://doi.org/10.1038/nphoton.2009.141>
- Kose A., Ozaki M., Takano K., Kobayashi Y., Hachisu S., Direct observation of ordered latex suspension by metallurgical microscope, *Journal of Colloid and Interface Science*, 44 (1973) 330–338.
[https://doi.org/10.1016/0021-9797\(73\)90224-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(73)90224-5)

- Miyahara M., Watanabe S., Gotoh Y., Higashitani K., Adsorption and order formation of colloidal nanoparticles on a substrate: a Brownian dynamics study, *Journal of Chemical Physics*, 120 (2004) 1524–1534. <https://doi.org/10.1063/1.1632896>
- Miyahara M., Watanabe S., Self-organized structure evolution by colloidal particles on adsorptive substrates or within wetting films, *HyomenGijutsu*, 59 (2008) 737–742. <https://doi.org/10.4139/sfj.59.737>
- Miyahara M., Watanabe S., Brownian dynamics simulation of 3D colloidal crystal formation induced by desalination, *Journal of the Japanese Association for Crystal Growth*, 36 (2009) 106–111. https://doi.org/10.19009/jjacg.36.2_106
- Ogata S., Ichimaru S., Glass transition and bond-orientational symmetries in rapidly supercooled one-component plasmas: Monte Carlo simulation study, *Physical Review A*, 39 (1989) 1333–1343. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.39.1333>
- Russel W.B., Saville D.A., Schowalter W.R., *Colloidal Dispersions*, Cambridge University Press, Cambridge, 1989, ISBN: 9780521426008. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511608810>
- Steinhardt P.J., Nelson D.R., Ronchetti M., Bond-orientational order in liquids and glasses, *Physical Review B*, 28 (1983) 784–805. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.28.784>
- Takano K., Hachisu S., Pressure of Kirkwood–Alder transition in monodisperse latex, *The Journal of Chemical Physics*, 67 (1977) 2604–2608. <https://doi.org/10.1063/1.435171>
- ten Wolde P.R., Ruiz-Montero M.J., Frenkel D., Numerical calculation of the rate of crystal nucleation in a Lennard-Jones system at moderate undercooling, *The Journal of Chemical Physics*, 104 (1996) 9932–9947. <https://doi.org/10.1063/1.471721>
- van Duijneveldt J.S., Frenkel D., Computer simulation study of free energy barriers in crystal nucleation, *The Journal of Chemical Physics*, 96 (1992) 4655–4668. <https://doi.org/10.1063/1.462802>
- Watanabe S., Miyahara M., Higashitani K., Dynamics of order formation by colloidal adsorption onto a substrate studied with Brownian dynamics, *The Journal of Chemical Physics*, 122 (2005) 104704. <https://doi.org/10.1063/1.1859279>
- Watanabe S., Miyahara M.T., Order formation of colloidal nanoparticles adsorbed on a substrate with friction, *Advanced Powder Technology*, 21 (2010) 57–63. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2009.10.011>

著者紹介



渡邊 哲 Satoshi WATANABE

〔経歴〕 2005年京都大学大学院工学研究科化学工学専攻博士後期課程修了。2005年京都大学大学院工学研究科化学工学専攻 助教，2015年同講師を経て，2019年より現職。

〔専門〕 コロイド分散系工学とマイクロ化学工学。

最近は，機能性微粒子の合成とそれらを集積させることによる機能制御の研究に取り組んでいる。

〔連絡先〕 nabe@cheme.kyoto-u.ac.jp



宮原 稔 Minoru MIYAHARA

〔経歴〕 1985年住友化学工業。87年京都大学工学部化学工学教室助手。97年同助教授，2004年同教授。

〔専門〕 コロイド分散系工学，特に秩序構造形成。ナノ空間工学，特に柔軟MOFの構造転移。いずれも実験を併用した理論解析・モデル化に取り組んでいる。

〔連絡先〕 miyahara@cheme.kyoto-u.ac.jp